


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : F01D 5/28, C22C 21/02, C23C 2/12, 24/10, 10/22</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70190</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04319</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 2000 (12.05.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 99109627.2 14. Mai 1999 (14.05.99) EP</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITZ, Friedhelm [DE/DE]; Elisabethstrasse 39, D-46537 Dinslaken (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: COMPONENT AND METHOD FOR PRODUCING A PROTECTIVE COATING ON A COMPONENT

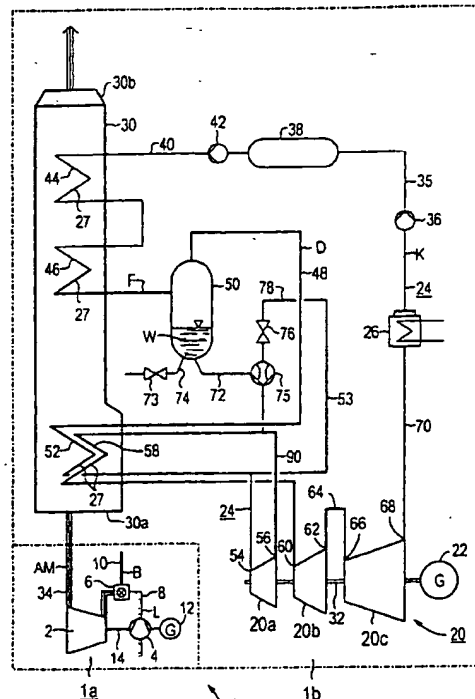
(54) Bezeichnung: BAUTEIL SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SCHUTZBESCHICHTUNG AUF EINEM BAUTEIL

(57) Abstract

The invention relates to a component (80) which can be subjected to hot steam and which has a metallic base body (81) to which a protective layer (82) is bonded by diffusion. Said protective layer (82) increases the base material's resistance to oxidation, comprises aluminum, and has a thickness (D) of less than 50 μm . The invention also relates to a method for producing a protective coating which increases the component's (80) resistance to oxidation.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Bauteil (80), welches heissem Dampf aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (81), an den eine Schutzschicht (82) zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Grundwerkstoffes durch Diffusion angebunden ist, welche Schutzschicht (82) Aluminium aufweist und eine Dicke (D) von unter 50 μm besitzt. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit eines Bauteils (80).



BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Bauteil sowie Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung auf einem Bauteil

5

Die Erfindung betrifft ein Bauteil, insbesondere ein einem heißen Dampf aussetzbares Bauteil, mit einem metallischen Grundkörper, der eine Schutzbeschichtung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Grundwerkstoffes aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit auf einem Bauteil, welches heißem Dampf aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper, der einen Grundwerkstoff aufweist.

15

In verschiedenen technischen Gebieten werden Bauteile heißem Dampf, insbesondere Wasserdampf, ausgesetzt. Dies trifft beispielsweise für Bauteile in Dampfanlagen, insbesondere in Dampfkraftwerken zu. Im Rahmen der Steigerung der Effizienz von Dampfkraftwerken wird unter anderem durch Anhebung der Dampfparameter (Druck und Temperatur) eine Erhöhung des Wirkungsgrades erreicht. Zukünftige Entwicklungen werden hierbei Drücke bis zu 300 bar und Temperaturen bis zu über 650 °C aufweisen. Zur Realisierung solch erhöhter Dampfparameter sind geeignete Werkstoffe mit hoher Festigkeit im Zeitstandbereich bei erhöhten Temperaturen erforderlich.

25

Da austenitische Stähle aufgrund ungünstiger physikalischen Eigenschaften, wie hoher Wärmedehnungskoeffizient und niedriger Wärmeleitfähigkeit, hierbei an ihre Grenzen stoßen werden, werden derzeit verschiedene Varianten von zeitstandfesten, ferritisch-martensitischen Stählen mit Chromgehalten von 9 Gew.% bis 12 Gew.% entwickelt.

30

Aus der EP 0 379 699 A1 geht ein Verfahren zur Erhöhung des Korrosions- und Oxidationswiderstandes einer Schaufel einer thermischen Maschine, insbesondere eine Verdichterschaufel

35

eines Axialkompressors, hervor. Das Grundmaterial der Verdichterschaukel besteht hierbei aus einem ferritisch-martensitischen Werkstoff. Auf das Grundmaterial wird eine feste haftende Oberflächenschutzschicht bestehend aus 6 bis 15 Gew.% Silizium, Rest Aluminium nach dem Hochgeschwindigkeitsverfahren mit einer Partikelgeschwindigkeit von mindestens 300 m/s auf die Oberfläche des Grundmaterials aufgespritzt. Auf diese Metall-Schutzschicht wird nach einem herkömmlichen Lackspritzverfahren ein Kunststoff, beispielsweise Polytetrafluoräthylen, aufgetragen, welcher Kunststoff die Deckschicht (äußere Schicht) der Schaukel bildet. Mit dem Verfahren wird eine Schutzschicht auf einer Schaukel bereitgestellt, die einen erhöhten Korrosions- und Erosionswiderstand bei Anwesenheit von Wasserdampf und vergleichsweise mäßigen Temperaturen (450 °C) aufweist, wie sie für Verdichterschaukeln relevant sind.

In dem Artikel „Werkstoffkonzept für hochbeanspruchte Dampfturbinen-Bauteile“, von Christina Berger und Jürgen Ewald im Siemens Power Journal 4/94, S. 14-21, wurden die Werkstoffeigenschaften für geschmiedete sowie gegossene Chromstähle untersucht. Die Zeitstandfestigkeit von Chromstählen mit 2 bis 12 Gew.% Chrom sowie Zusätzen von Molybdän, Wolfram, Niob und Vanadium nimmt hierbei mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Für den Einsatz bei Temperaturen von über 550 bis 600 °C sind geschmiedete Wellen angegeben mit einem Anteil von 10 bis 12 Gew.% Chrom, 1 % Molybdän, 0,5 bis 0,75 Gew.% Nickel, 0,2 bis 0,3 Gew.% Vanadium, 0,12 bis 0,23 Gew.% Kohlenstoff und optional 1 Gew.% Wolfram. Aus Chromstahl hergestellte Gußteile finden Verwendung in Ventilen einer Dampfturbine, Außen- und Innengehäuse von Hochdruck-, Mitteldruck-, Niederdruck- und Satteldampfturbinen. Für Ventile und Gehäuse bei Temperaturen von 550 bis 600 °C finden 10 bis 12 Gew.% Chrom enthaltende Stähle Anwendung, die daneben 0,12 bis 0,22 Gew.% Kohlenstoff, 0,65 bis 1 Gew.% Mangan, 1 bis 1,1 Gew.% Molybdän, 0,7 bis 0,85 Gew.% Nickel, 0,2 bis 0,3

Gew. % Vanadium oder auch 0,5 bis 1 Gew. % Wolfram enthalten können.

In dem Artikel „Steam Turbine Materials: High Temperature Forgings“ von C. Berger et al., 5th Int. Conf. Materials for Advanced Power Engineering, Liège, Belgium, Okt. 3-6, 1994, wird ein Überblick über die Entwicklung von zeitstandfesten 9 bis 12 Gew. % Chrom enthaltenen CrMoV-Stählen gegeben. Diese Stähle finden hierbei in Dampfkraftanlagen, wie konventionellen Dampfkraftwerken und nuklearen Kraftwerken Anwendung. Aus solchen Chromstählen hergestellte Bauteile sind beispielsweise Turbinenwellen, Gehäuse, Bolzen, Turbinenschaufeln, Rohrleitungen, Turbinenradscheiben und Druckgefäße. Einen weiteren Überblick über die Entwicklung neuer Werkstoffe, insbesondere 9-12 Gew. % Chromstähle gibt der Artikel „Material development for high temperature-stressed components of turbo-machines“ von T.-U. Kern et al. in Stainless Steel World, Oct. 1998, S. 19-27.

Weitere Anwendungsbeispiele von Chromstählen mit 9 Gew. % bis 13 Gew. % Chrom sind beispielsweise in der US-PS 3,767,390 angegeben. Der hierin verwendete martensitische Stahl findet Anwendung bei Dampfturbinenschaufeln und den die Gehäusehälften einer Dampfturbine zusammenhaltenden Bolzen.

In der EP 0 639 691 A1 ist eine Turbinenwelle für eine Dampfturbine angegeben, die 8 bis 13 Gew. % Chrom, 0,05 bis 0,3 Gew. % Kohlenstoff, kleiner 1 % Silizium, kleiner 1 % Mangan, kleiner 2 % Nickel, 0,1 bis 0,5 Gew. % Vanadium, 0,5 bis 5 Gew. % Wolfram, 0,025 bis 0,1 Gew. % Stickstoff bis 1,5 Gew. % Molybdän, sowie zwischen 0,03 bis 0,25 Gew. % Niob oder 0,03 bis 0,5 Gew. % Tantal oder kleiner 3 Gew. % Rhenium, kleiner 5 Gew. % Kobalt, kleiner 0,05 Gew. % Bor mit einer martensitischen Struktur aufweist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bauteil, welches heißem Dampf aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper an-

zugeben, welches eine gegenüber dem metallischen Grundkörper erhöhte Oxidationsbeständigkeit aufweist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Grundwerkstoffes auf einem Bauteil anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die auf ein Bauteil gerichtete Aufgabe dadurch gelöst, daß das Bauteil an dem Grundwerkstoff eine Schutzschicht aufweist, welche eine Dicke von unter 50 µm besitzt und Aluminium aufweist.

Die Erfindung geht hierbei von der Erkenntnis aus, daß bei hohen Einsatztemperaturen eines Grundwerkstoffes, beispielsweise in Dampfkraftwerken, neben einer erhöhten Zeitstandfestigkeit auch eine erhöhte Anforderung an die Oxidationsbeständigkeit im Dampf erforderlich ist. Die Oxidation der Grundwerkstoffe nimmt hierbei mit steigender Temperatur zum Teil deutlich zu. Dieses Problem der Oxidation wird durch die Absenkung des Chromgehaltes in den zum Einsatz kommenden Stählen noch verschärft, da Chrom als Legierungselement einen positiven Einfluß auf die Zunderbeständigkeit besitzt. Mit einem geringeren Chromgehalt kann es somit zu einer Erhöhung der Zundergeschwindigkeit kommen. Beispielsweise kann es bei Dampferzeugerrohren durch dicke Oxidationsschichten auf der Dampfseite zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs vom metallischen Grundwerkstoff zum Dampf und damit zu einer Temperaturerhöhung der Rohrwand und zur Verminderung der Lebensdauer der Dampferzeugerrohre kommen. Bei Dampfturbinen könnte es beispielsweise zum Festzundern von Schraubenverbindungen und Ventilen sowie einer Zusatzbeanspruchung durch Zunderwachstum in Schaufelnuten oder durch Abplatzen von Zunder an Schaufelaustrittskanten zur Kerbspannungserhöhung kommen.

Aufgrund einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffes scheidet die Möglichkeit, die Zunderbeständigkeit durch Änderung der Legierungszusammensetzung des Grundwerkstoffes durch zunderverminderte Ele-

mente wie Chrom, Aluminium und/oder Silizium in einer Erhöhten Konzentration aus. Mit der Erfindung hingegen, welche eine dünne mit Aluminium angereicherte Zone des Grundwerkstoffes aufweist, wird bereits eine Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Grundwerkstoffes um bis zu über einer Größenordnung erreicht. Weiterhin können hierdurch fertig bearbeitete Bauteile problemlos geschützt werden, indem sie eine solche Oxidationsbeschichtung erhalten. Aufgrund der geringen Dicke der Schutzschicht findet auch keine negative Beeinflussung des Grundwerkstoffes in seinen mechanischen Eigenschaften statt. Die Schutzschicht ist hierbei zu einem großen Teil, ggf. vollständig, durch die Diffusion von Aluminium in den Grundwerkstoff bzw. auch umgekehrt entstanden. Eine entsprechende Diffusion des Aluminiums in den Grundwerkstoff hinein und von Elementen des Grundwerkstoffes in eine Aluminiumschicht hinein kann im Rahmen einer Wärmebehandlung unterhalb der Anlaßtemperatur des Grundwerkstoffes stattfinden, so daß keine neue Wärmebehandlung des Bauteils erforderlich ist. Gegebenenfalls kann eine solche Diffusion auch beim Einsatz des Bauteils bei den dort herrschenden Temperaturen erfolgen. Infolge der metallischen Bindung zwischen dem Aluminium und den Legierungselementen des Grundwerkstoffes wird eine hohe Haftfestigkeit erzielt. Zudem weist die Schutzschicht eine hohe Härte auf, so daß ebenfalls eine hohe Abriebfestigkeit gegeben ist. Darüber hinaus kann eine besonders gleichmäßige Ausbildung der Schichtdicke der Schutzschicht auch an wenig zugänglichen Stellen durch einfache Aufbringungsverfahren erreicht werden.

Die Dicke der Schutzschicht liegt hierbei vorzugsweise unter 20 µm, insbesondere unter 10 µm. Sie kann vorzugsweise zwischen 5 bis 10 µm betragen.

Der Anteil von Aluminium beträgt in der Schutzschicht hierbei vorzugsweise über 50 Gew.%. .

Die Schutzschicht weist vorzugsweise neben Aluminium auch Eisen und Chrom auf, diese können beispielsweise aus einem Grundwerkstoff in die Schutzschicht eindiffundiert sein oder mit einer aluminiumhaltigen Schicht auf den Grundwerkstoff aufgebracht worden sein. Weiterhin kann die Schutzschicht neben Aluminium auch Silizium, insbesondere bis zu 20 Gew.%, aufweisen. Durch eine entsprechende Zumischung von Silizium können die Härte der Schutzschicht sowie andere mechanische Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

10

Der Grundwerkstoff des Bauteils ist vorzugsweise ein Chromstahl. Dieser kann zwischen 0,5 Gew.% bis 2,5 Gew.% Chrom, sowie auch zwischen 8 Gew.% bis 12 Gew.% Chrom, insbesondere zwischen 9 Gew.% und etwa 10 Gew.% Chrom, aufweisen. Neben Chrom kann ein solcher Chromstahl, Mangan zwischen 0,1 bis 1,0 vorzugsweise 0,45 Gew.%, aufweisen. Er kann ebenfalls Kohlenstoff zwischen 0,05 und 0,25 Gew.%, Silizium kleiner 0,6 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,1 Gew.%; Molybdän zwischen 0,5 bis 2 Gew.%, vorzugsweise etwa 1 Gew.%; Nickel bis 1,5 Gew.%, vorzugsweise 0,74 Gew.%; Vanadium zwischen 0,1 und 0,5 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,18 Gew.%; Wolfram zwischen 0,5 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,8 Gew.%; Niob bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,045 Gew.%; Stickstoff kleiner 0,1 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,05 Gew.% sowie gegebenenfalls einen Zusatz von Bor kleiner 0,1 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,05 Gew.%, aufweisen.

Der Grundwerkstoff ist vorzugsweise martensitisch, oder ferritisch-martensitisch oder ferritisch.

30

Das die dünne Schutzschicht aufweisende Bauteil ist vorzugsweise eine Komponente einer Dampfturbine oder eine Komponente eines Dampferzeugers, insbesondere ein Dampferzeugerrohr. Das Bauteil kann ein Schmiedeteil oder ein Gußteil sein. Ein Bauteil einer Dampfturbine kann hierbei eine Turbinenschaufel, ein Ventil, eine Turbinenwelle, eine Radscheibe einer Turbinenwelle, ein Verbindungselement, wie eine Schraube, ein Bol-

zen, eine Mutter etc., eine Gehäusekomponente (Innengehäuse, Leitschaufelträger, Außengehäuse), eine Rohrleitung oder ähnliches sein.

- 5 Die auf ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit auf einem Bauteil, welches heißem Dampf aussetzbar ist, gerichtete Aufgabe wird dadurch gelöst, daß auf einen metallischen Grundkörper, der einen Grundwerkstoff aufweist, eine unter 50 µm dicke alu-
- 10 miniumpigmenthaltige Schicht aufgebracht wird, und das Bauteil auf einer Temperatur, die unterhalb der Anlaßtemperatur des Grundwerkstoffes liegt, gehalten wird, so daß eine Reaktion des Aluminiums mit dem Grundwerkstoff zur Ausbildung einer aluminiumenthaltenden Schutzschicht stattfindet.

15

- Die aluminiumenthaltende Schicht wird hierbei vorzugsweise zur Durchführung der Diffusion auf einer Temperatur im Bereich der Schmelztemperatur von Aluminium, insbesondere zwischen 650 °C und 720 °C gehalten. Die Temperatur kann auch
- 20 niedriger liegen. Es kann gegebenenfalls auch die Diffusion während des Einsatzes des Bauteils in einer Dampfanlage bei der dann dort herrschenden Einsatztemperatur erfolgen. Das Bauteil wird der entsprechenden Temperatur zur Durchführung der Reaktion mindestens 5 Min., vorzugsweise über 15
- 25 Min., gegebenenfalls auch einige Stunden lang, ausgesetzt.

- Die das Aluminium enthaltende Schicht wird vorzugsweise mit einer Dicke, insbesondere mittleren Dicke, zwischen 5 µm und 30 µm, insbesondere zwischen 10 µm und 20 µm aufgebracht.
- 30 Das Aufbringen der dünnen aluminiumpigmenthaltigen Schicht erfolgt beispielsweise durch einen anorganischen Hochtemperaturlack. Die Schicht kann mittels Aufsprühen aufgebracht werden, wodurch auch an wenig zugänglichen Stellen eine entsprechende Schutzbeschichtung des Bauteils erreichbar ist. Eine
- 35 Wärmebehandlung des Bauteils zur Durchführung der Reaktion zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung, kann beispielsweise im Ofen oder auch durch andere geeignete Wärmequellen erfol-

gen. Nach Durchführung der Wärmebehandlung der aufgetragenen aluminiumpigmenthaltigen Schicht kann eine im wesentlichen geschlossene, ca. 5 bis 10 μm dicke Fe-Al-Cr-haltigen Schutzschicht entstehen, also in Form einer intermetallischen Verbindung zwischen Aluminium und dem Grundwerkstoff. Durch Aufbringen der Schicht auf einen Chromstahl wird eine wesentliche Verbesserung des Zunderverhaltens des Grundwerkstoffes erreicht. Aufgrund eines hohen Aluminiumgehaltes, insbesondere von über 50 Gew.%, in der durch Reaktion der Aluminiumpigmente mit dem Grundwerkstoff entstandenen Schutzschicht, insbesondere eine Diffusionsschicht, ist die Oxidationsbeständigkeit des Bauteils deutlich erhöht. Die so entstandene Schutzschicht weist eine hohe Härte (Vickers- Härte HV) von beispielsweise etwa 1200 auf.

15

Das Aufbringen einer solchen dünnen aluminiumhaltigen Schicht kann alternativ auch durch einen angepaßten Tauchaluminierungsprozeß erfolgen. Die Änderung des Tauchaluminierungsprozesses wird so durchgeführt, daß, entgegen der üblichen aluminiumhaltigen Schichtdicken von zwischen 20 und 400 μm , eine entsprechende Verringerung der Schichtdicke erzielt wird. Durch das Schmelztauchverfahren hergestellte Aluminium-Schmelztauchsichten, bilden mit Eisen mehrere Phasen (Eta-Phase/ Fe_2Al_3 ; Zeta-Phase/ FeAl_2 , Teta-Phase/ FeAl_3). Bei dem herkömmlichen Schmelztauchen (Feueraluminieren) für einfache Stahlteile werden, entsprechend vorbehandelte, zu beschichtende Bauteile in schmelzflüssigen Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Bädern bei Temperaturen vom 650°C bis 800°C getaucht und nach einer Verweilzeit von 5 bis 60 Sek. wieder herausgezogen. Es bildet sich hierbei eine intermetallische Schutzschicht und eine darauf befindliche Aluminium-Deckschicht. Diese mit herkömmlichem Feueraluminieren hergestellten Beschichtungen weisen allerdings die Gefahr auf, daß durch die aufliegende Aluminiumdeckschichten, Aluminium durch Dampfbeaufschlagung in den Wasserdampfkreislauf eingetragen wird, was unerwünschte Begleiterscheinungen wie schwer lösliche Aluminiumsilikat-Ablagerungen hervorrufen könnte.

Anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele werden das Verfahren sowie das die Schutzschicht aufweisende Bauteil näher erläutert. Es zeigen teilweise schematisch und nicht maßstäblich:

- FIG 1 eine schematische Darstellung einer Dampfkraftanlage,
FIG 2 einen schematischen Schnitt durch eine Dampfturbinenanordnung, und
10 FIG 3 ein Schliffbild durch eine aluminiumhaltige Schutzschicht.

FIG 1 zeigt eine Dampfkraftanlage 1 mit einer Dampfturbinenanlage 1b. Die Dampfturbinenanlage 1b umfaßt eine Dampfturbine 20 mit angekoppeltem Generator 22 und, in einer der Dampfturbine 20 zugeordneten Wasser-Dampf-Kreislauf 24, einen der Dampfturbine 20 nachgeschalteten Kondensator 26 sowie einen Dampferzeuger 30. Der Dampferzeuger 30 ist als Abhitze-Durchlaufdampferzeuger ausgeführt und wird mit heißem Abgas einer Gasturbine 1a beaufschlagt. Der Dampferzeuger 30 kann alternativ auch als Kohle-, Öl-, Holz- etc. befeuerter Dampferzeuger ausgeführt sein. Der Dampferzeuger 30 weist eine Vielzahl von Rohren 27 auf, in denen der Dampf für die Dampfturbine 20 erzeugt wird und die eine Schutzschicht 82 (siehe Figur 3) zum Oxidationsschutz aufweisen können. Die Dampfturbine 20 besteht aus einer Hochdruckteil-Turbine 20a, einer Mitteldruckteil-Turbine 20b sowie einer Niederdruckteil-Turbine 20c, die über eine gemeinsame Welle 32 den Generator 22 antreiben.

Die Gasturbine 1a umfaßt eine Turbine 2 mit angekoppeltem Luftverdichter 4 und eine der Turbine 2 vorgeschalteten Brennkammer 6, die an eine Frischluftleitung 8 des Luftverdichters 4 angeschlossen ist. In die Brennkammer 6 der Turbine 2 mündet eine Brennstoffleitung 10. Die Turbine 2 und der Luftverdichter 4 sowie ein Generator 12 sitzen auf einer gemeinsamen Welle 14. Zum Zuführen von in der Gasturbine 2 ent-

spanntem Arbeitsmittel AM oder Rauchgas ist eine Abgasleitung 34 an einen Eingang 30a des Durchlaufdampferzeugers 30 angeschlossen. Das entspannte Arbeitsmittel AM (Heißgas) der Gasturbine 2 verläßt den Durchlaufdampferzeuger 30 über dessen 5 Ausgang 30b in Richtung auf einen nicht näher dargestellten Kamin.

Der der Dampfturbine 20 nachgeschaltete Kondensator 26 ist über eine Kondensatleitung 35, in die eine Kondensatpumpe 36 10 geschaltet ist, mit einem Speisewasserbehälter 38 verbunden. Der Speisewasserbehälter 38 ist ausgangsseitig über eine Hauptspeisewasserleitung 40, in die eine Speisewasserpumpe 42 geschaltet ist, mit einem im Durchlaufdampferzeuger 30 angeordneten Economizer oder Hochdruckvorwärmer 44 verbunden. Der 15 Hochdruckvorwärmer 44 ist ausgangsseitig an einen für einen Durchlaufbetrieb ausgelegten Verdampfer 46 angeschlossen. Der Verdampfer 46 ist seinerseits ausgangsseitig über eine Dampfleitung 48, in die ein Wasserabscheider 50 geschaltet ist, an einen Überhitzer 52 angeschlossen. Mit anderen Worten: Der 20 Wasserabscheider 50 ist zwischen den Verdampfer 46 und den Überhitzer 52 geschaltet.

Der Überhitzer 52 ist ausgangsseitig über eine Dampfleitung 53 mit dem Dampfeinlaß 54 des Hochdruckteils 20a der Dampfturbine 20 verbunden. Der Dampfauslaß 56 des Hochdruckteils 20a der Dampfturbine 20 ist über einen Zwischenüberhitzer 58 an den Dampfeinlaß 60 des Mitteldruckteils 20b der Dampfturbine 20 angeschlossen. Dessen Dampfauslaß 62 ist über eine 25 Überströmleitung 64 mit dem Dampfeinlaß 66 des Niederdruckteils 20c der Dampfturbine 20 verbunden. Der Dampfauslaß 68 der Niederdruckteils 20c der Dampfturbine 20 ist über eine Dampfleitung 70 an den Kondensator 26 angeschlossen, so daß ein geschlossener Wasser-Dampf-Kreislauf 24 entsteht.

35 An den zwischen den Verdampfer 46 und den Überhitzer 52 geschalteten Wasserabscheider 50 ist eine Absaugleitung 72 für abgeschiedenes Wasser W angeschlossen. Zusätzlich ist an den

- Wasserabscheider 50 eine mit einem Ventil 73 absperrbare Ab-
Ablaßleitung 74 angeschlossen. Die Absaugleitung 72 ist aus-
gangsseitig mit einer Strahlpumpe 75 verbunden, die primär-
seitig mit aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf 24 der Dampfturbine
5 20 entnommenem Medium beaufschlagbar ist. Die Strahlpumpe 75
ist dabei primärseitig ausgangsseitig ebenfalls an den Was-
ser-Dampf-Kreislauf 24 angeschlossen. Die Strahlpumpe 75 ist
in eine eingangsseitig mit der Dampfleitung 53 und somit mit
dem Austritt des Überhitzers 52 verbundene, über ein Ventil
10 76 absperrbare Dampfleitung 78 geschaltet. Die Dampfleitung
78 mündet ausgangsseitig in eine den Dampfauslaß 56 des Hoch-
druckteils 20a der Dampfturbine 20 mit dem Zwischenüberhitzer
58 verbindende Dampfleitung 90. Im Ausführungsbeispiel gemäß
Figur 1 ist die Strahlpumpe 75 somit mit aus dem Wasser-
15 Dampf-Kreislauf 24 entnommenem Dampf D als Treibmittel
betreibbar. Je nach Anforderung können Komponenten der Dampf-
kraftanlage 1b mit einer aluminiumhaltigen Schutzschicht mit
einer Dicke kleiner 50 µm versehen sein (s. FIG 3).
- 20 In FIG 2 ist in einem schematischen Längsschnitt ein Aus-
schnitt durch eine Dampfturbinenanlage mit einer sich entlang
einer Rotationsachse 102 erstreckenden Turbinenwelle 101 dar-
gestellt. Die Turbinenwelle 101 ist aus zwei Teilturbinenwel-
len 101a und 101b zusammengesetzt, die im Bereich des Lagers
25 129b fest miteinander verbunden sind. Die Dampfturbinenanlage
weist eine Hochdruck-Teilturbine 123 und eine Mitteldruck-
Teilturbine 125 mit jeweils einem Innengehäuse 121 und einem
dieses umschließenden Außengehäuse 122 auf. Die Hochdruck-
Teilturbine 123 ist in Topfbauart ausgeführt. Die Mittel-
30 druck-Teilturbine 125 ist zweiflutig ausgeführt. Es ist eben-
falls möglich, daß die Mitteldruck-Teilturbine 125 einflutig
ausgeführt ist. Entlang der Rotationsachse 102 ist zwischen
der Hochdruck-Teilturbine 123 und der Mitteldruck-Teilturbine
125 ein Lager 129b angeordnet, wobei die Turbinenwelle 101 in
35 dem Lager 129b einen Lagerbereich 132 aufweist. Die Turbinen-
welle 101 ist auf einem weiteren Lager 129a neben der Hoch-
druck-Teilturbine 123 aufgelagert. Im Bereich dieses Lagers

129a weist die Hochdruck-Teilturbine 123 eine Wellendichtung 124 auf. Die Turbinenwelle 101 ist gegenüber dem Außengehäuse 122 der Mitteldruck-Teilturbine 125 durch zwei weitere Wellendichtungen 124 abgedichtet. Zwischen einem Hochdruck-
5 Dampfeinströmbereich 127 und einem Dampfaustrittsbereich 116 weist die Turbinenwelle 101 in der Hochdruck-Teilturbine 123 Laufschaufeln 113 auf. Axial in Strömungsrichtung des Dampfes ist jeder Reihe aus Laufschaufeln 113, eine Reihe aus Leitschaufeln 130 vorgeschaltet. Die Mitteldruck-Teilturbine 125
10 weist einen zentralen Dampfeinströmbereich 115 auf. Dem Dampfeinströmbereich 115 zugeordnet, weist die Turbinenwelle 101 eine radialsymmetrische Wellenabschirmung 109, eine Abdeckplatte, auf, welche einerseits zur Teilung des Dampfstromes in die beiden Fluten der Mitteldruck-Teilturbine 125 so-
15 wie andererseits zur Verhinderung eines direkten Kontaktes des heißen Dampfes mit der Turbinenwelle 101 dient. Die Turbinenwelle 101 weist in der Mitteldruck-Teilturbine 125 Mitteldruck-Leitschaufeln 131 und Mitteldruck-Laufschaufeln 114 auf. Der aus der Mitteldruck-Teilturbine 125 aus einem Ab-
20 strömstutzen 126 ausströmende Dampf gelangt zu einer dieser strömungstechnisch nachgeschalteten, nicht dargestellten Niederdruck-Teilturbine.

FIG 3 zeigt einen Ausschnitt eines Längsschnitts durch einen oberflächennahen Bereich eines Bauteils 80, einer Komponente einer Dampfturbinenanlage, wie beispielsweise einem Dampfzeugerrohr 27, einer Turbinenwelle 101, einem Turbinenaußengehäuse 122, einem Innengehäuse 121 (Leitschaufelträger), einer Wellenabschirmung 109, einem Ventil oder ähnlichem. Das
25 Bauteil 80 weist einen Grundwerkstoff 81, beispielsweise einen Chromstahl mit 9 bis 12 Gew.% Chrom sowie ggf. weiteren Legierungselementen, wie Molybdän, Vanadium, Kohlenstoff, Silizium, Wolfram, Mangan, Niob und einem Rest aus Eisen auf. Der Grundwerkstoff 81 geht in eine Schutzschicht 82 über, die
30 Aluminium bis zu über 50 Gew.% aufweist. Die mittlere Dicke D der Schutzschicht 82 beträgt etwa 10 μm . Der gezeigte Ausschnitt ist eine tausendfache mikroskopische Vergrößerung.

Der Grundwerkstoff 81 weist hierbei eine Vickers-Härte von etwa 300 und die Schutzschicht eine Vickers-Härte von etwa 1200 auf. Durch die Schutzschicht 82 wird die Oxidationsbeständigkeit und somit die Zunderfestigkeit des Bauteils 80, auch bei hohen Dampftemperaturen von bis zu über 650° C, deutlich erhöht, was die Lebensdauer des Bauteils 80 beim Einsatz in einer Dampfturbinenanlage bzw. dem Einsatz bei Dampfbeaufschlagung mit über 600° C deutlich erhöht. Die metallische Schutzschicht 82 bildet dabei zugleich die äußere Oberfläche (Deckschicht) des die Schutzschicht 82 aufweisenden Bauteils 80. Die äußere Oberfläche der Schutzschicht 82 ist im Betrieb der Dampfturbinenanlage mit heißem Dampf beaufschlagt.

Patentansprüche

1. Bauteil (80), welches heißem Dampf aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (81), an den eine Schutzschicht (82) zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Grundwerkstoffs angebunden ist, welche Schutzschicht (82) Aluminium aufweist und eine Dicke (D) von unter 50 µm besitzt.
2. Bauteil (80) nach Anspruch 1, bei dem die Dicke (D) der Schutzschicht (82) unter 20 µm, insbesondere unter 10 µm, beträgt.
3. Bauteil (80) nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Dicke (D) der Schutzschicht (82) zwischen 5 µm bis 10 µm beträgt.
4. Bauteil (80) nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem die Schutzschicht (82) einen Anteil von über 50 Gew. % Aluminium enthält.
5. Bauteil (80) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Schutzschicht (82) neben dem Aluminium auch Eisen und Chrom aufweist.
6. Bauteil (80) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schutzschicht (82) neben Aluminium auch Silizium, insbesondere bis 20 Gew. %, aufweist.
7. Bauteil (80) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Grundwerkstoff ein Chromstahl ist.
8. Bauteil (80) nach Anspruch 7, bei dem der Chromstahl zwischen 0,5 Gew. % bis 2,5 Gew. % Chrom oder zwischen 8 Gew. % bis 12 Gew. % Chrom, insbesondere zwischen 9 Gew. % und 10 Gew. %, aufweist.

9. Bauteil (80) nach Anspruch 7 oder 8, bei dem der Grundwerkstoff (81) martensitisch, ferritisch-martensitisch oder ferritisch ist.
- 5 10. Bauteil (80) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches eine Komponente einer Dampfturbine (20,123,125) ist, insbesondere ein Schmiedeteil oder ein Gußteil.
- 10 11. Bauteil (80) nach Anspruch 10, welches eine Turbinenschaufel (113,114), ein Ventil (76), eine Turbinenwelle (101,32), eine Radscheibe einer Turbinenwelle, ein Verbindungselement, wie Schraube, eine Gehäusekomponente, eine Rohrleitung (70,64) oder ähnliches ist.
- 15 12. Bauteil (80) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches eine Komponente eines Dampferzeugers (30), insbesondere ein Dampferzeugerrohr (27), ist.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit auf einem Bauteil (80), welches heißem Dampf aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (81), der einen Grundwerkstoff aufweist, wobei
- 25 a) eine unter 50µm dicke aluminiumpigmenthaltige Schicht (82) aufgebracht, und
- b) das Bauteil (80) auf einer vorgegebenen Temperatur, die unterhalb der Anlaßtemperatur des Grundwerkstoffes liegt, zur Reaktion der Aluminium enthaltenden Schutzschicht (82) mit dem Grundwerkstoff (81) gehalten wird.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Bauteil (80) mit der Schicht (82) bei der vorgegebenen Temperatur im Bereich der Schmelztemperatur von Aluminium, insbesondere zwischen 650°C und 720°C, gehalten wird.

16

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, bei dem das Bauteil (80) der vorgegebenen Temperatur mindestens 5 Minuten, vorzugsweise über 15 Minuten, ausgesetzt wird.
- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem die Schicht (82) mit einer Dicke (D) zwischen 5 μm und 30 μm , insbesondere zwischen 10 μm und 20 μm , aufgebracht wird.
- 10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, bei dem die Schicht (82) als anorganischer Hochtemperaturlack aufgebracht wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, bei dem die Schicht (82) durch Tauchaluminierung aufgebracht wird.

1/3

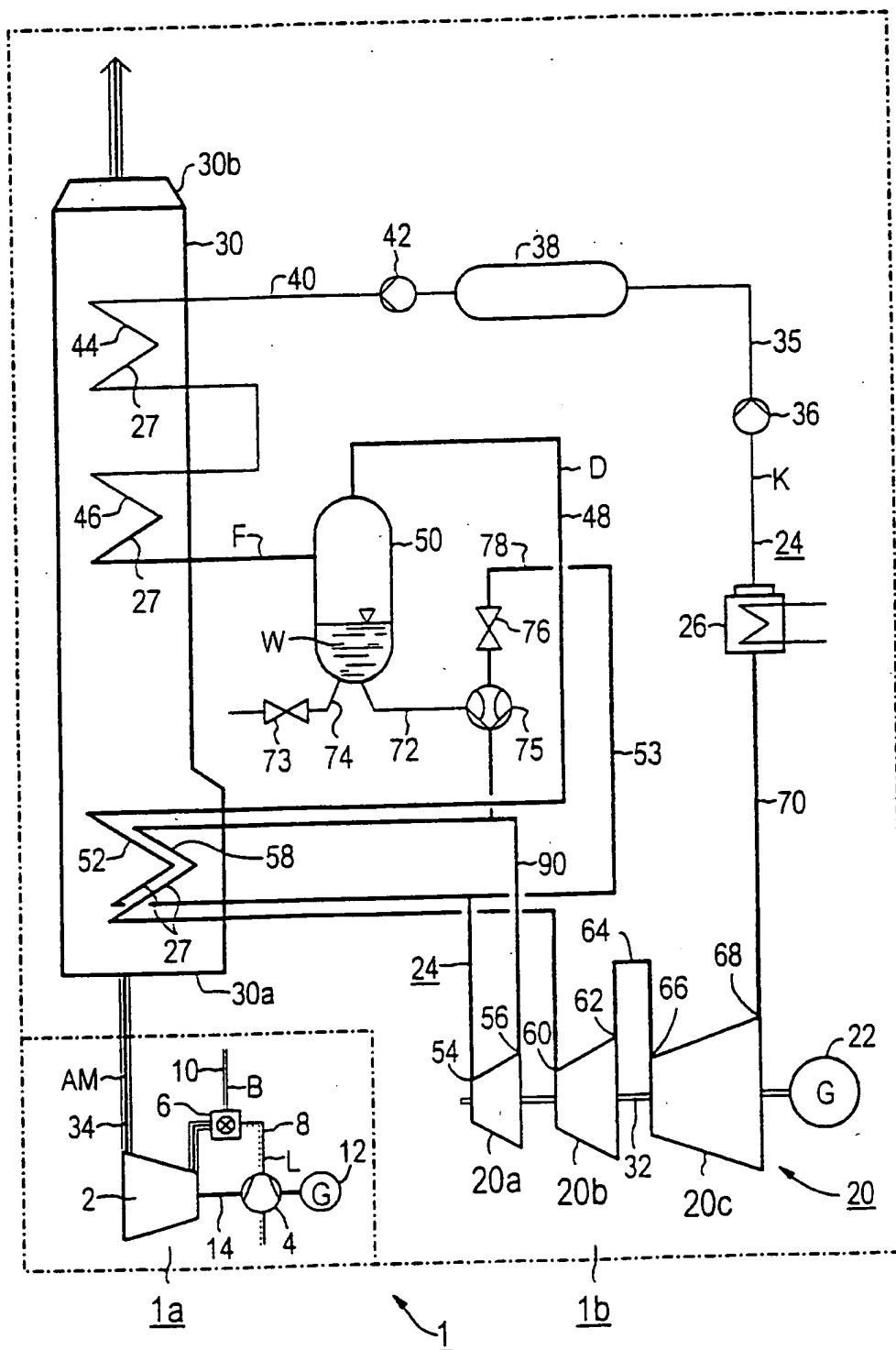


FIG 1

2/3

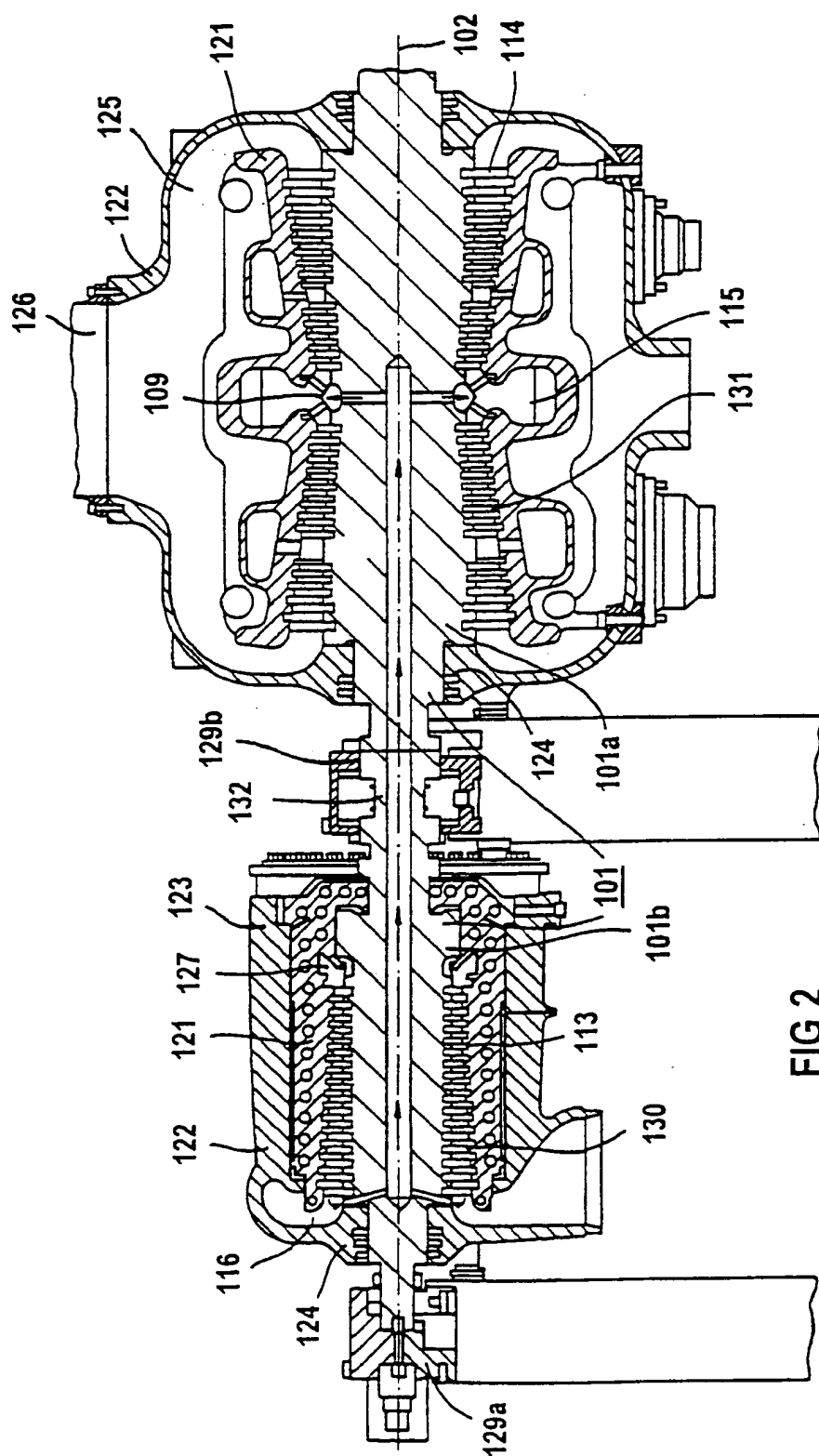


FIG 2

3/3

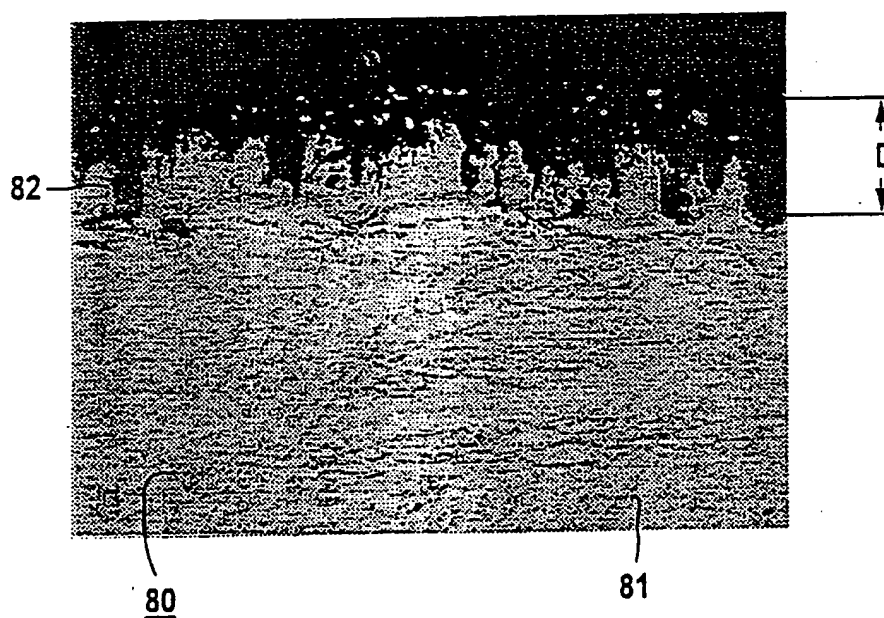


FIG 3

BEST AVAILABLE COPY

Internal Application No
PCT/EP 00/04319

IPC 7 F01D5/28 C22C21/02 C23C2/12 C23C24/10 C23C10/22

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 F01D C22C C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 07004 A (ROLLS ROYCE PLC ;SERMATECH INT INC (US); MEELU MEHAR C (GB); JONES) 31 March 1994 (1994-03-31)	1-9, 13-17
A	claims 1-60	10-12, 18
X	EP 0 379 699 A (ASEA BROWN BOVERI) 1 August 1990 (1990-08-01)	1-4, 6-11, 13, 16
A	column 2, line 21 -column 2, line 42; example 1	5, 12, 14, 15, 17, 18
X	WO 94 08071 A (SIEMENS AG ;SCHMITZ FRIEDHELM (DE)) 14 April 1994 (1994-04-14)	1-5, 7-11, 13, 16
A	*page 1 line 13, page 7, lines 19-23*	6, 12, 14, 15, 17, 18
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2000

Date of mailing of the international search report

07/08/2000

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Badcock, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initial International Application No

PCT/EP 00/04319

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 743 374 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD ;DAIDO STEEL CO LTD (JP)) 20 November 1996 (1996-11-20)	1-8, 13-16
A	*page 3, lines 1-20, examples*	9-12,17, 18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 228018 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 2 September 1997 (1997-09-02) abstract	1-7,9, 13,15-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04319

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9407004	A	31-03-1994	DE 69326938 D DE 69326938 T EP 0619856 A JP 8501351 T US 5795659 A	09-12-1999 17-02-2000 19-10-1994 13-02-1996 18-08-1998
EP 0379699	A	01-08-1990	CH 678067 A DE 58905843 D JP 2230902 A JP 2895135 B US 5120613 A	31-07-1991 11-11-1993 13-09-1990 24-05-1999 09-06-1992
WO 9408071	A	14-04-1994	CZ 9500773 A DE 59304920 D EP 0663964 A ES 2096943 T JP 8501831 T US 5547769 A	13-12-1995 06-02-1997 26-07-1995 16-03-1997 27-02-1996 20-08-1996
EP 0743374	A	20-11-1996	CN 1156764 A DE 69602226 D DE 69602226 T JP 9104962 A US 5981089 A	13-08-1997 02-06-1999 19-08-1999 22-04-1997 09-11-1999
JP 09228018	A	02-09-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ☐ nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04319

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 F01D5/28 C22C21/02 C23C2/12 C23C24/10 C23C10/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F01D C22C C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 07004 A (ROLLS ROYCE PLC ;SERMATECH INT INC (US); MEELU MEHAR C (GB); JONES) 31. März 1994 (1994-03-31)	1-9, 13-17
A	Ansprüche 1-60	10-12, 18
X	EP 0 379 699 A (ASEA BROWN BOVERI) 1. August 1990 (1990-08-01)	1-4, 6-11, 13, 16
A	Spalte 2, Zeile 21 -Spalte 2, Zeile 42; Beispiel 1	5, 12, 14, 15, 17, 18
X	WO 94 08071 A (SIEMENS AG ;SCHMITZ FRIEDHELM (DE)) 14. April 1994 (1994-04-14)	1-5, 7-11, 13, 16
A	*Seite 1 Zeile 13, Seite 7, Zeile 19-23*	6, 12, 14, 15, 17, 18
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Badcock, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nationales Abkürzungen

PCT/EP 00/04319

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 743 374 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD ;DAIDO STEEL CO LTD (JP)) 20. November 1996 (1996-11-20)	1-8, 13-16
A	*Seite 3, Zeile 1-20, Beispiele*	9-12,17, 18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 228018 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 2. September 1997 (1997-09-02) Zusammenfassung	1-7,9, 13,15-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9407004 A	31-03-1994	DE 69326938 D	09-12-1999
		DE 69326938 T	17-02-2000
		EP 0619856 A	19-10-1994
		JP 8501351 T	13-02-1996
		US 5795659 A	18-08-1998
EP 0379699 A	01-08-1990	CH 678067 A	31-07-1991
		DE 58905843 D	11-11-1993
		JP 2230902 A	13-09-1990
		JP 2895135 B	24-05-1999
		US 5120613 A	09-06-1992
WO 9408071 A	14-04-1994	CZ 9500773 A	13-12-1995
		DE 59304920 D	06-02-1997
		EP 0663964 A	26-07-1995
		ES 2096943 T	16-03-1997
		JP 8501831 T	27-02-1996
		US 5547769 A	20-08-1996
EP 0743374 A	20-11-1996	CN 1156764 A	13-08-1997
		DE 69602226 D	02-06-1999
		DE 69602226 T	19-08-1999
		JP 9104962 A	22-04-1997
		US 5981089 A	09-11-1999
JP 09228018 A	02-09-1997	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)